

⑫ 公開特許公報(A) 平4-36364

⑤ Int. Cl.⁵C 09 D 167/02
C 08 G 63/199

識別記号

PLD
NNC B
NND C

庁内整理番号

8933-4 J
7211-4 J
7211-4 J ※

⑬ 公開 平成4年(1992)2月6日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 コーティング剤

⑰ 特 願 平2-144069

⑱ 出 願 平2(1990)5月31日

⑲ 発 明 者 横 手 修 司 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
研究所内

⑲ 発 明 者 岡 正 美 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
研究所内

⑲ 発 明 者 田 近 弘 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
研究所内

⑲ 発 明 者 戸 川 恵 一 朗 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
研究所内

⑲ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

コーティング剤

2. 特許請求の範囲

ジカルボン酸成分が主として芳香族ジカルボン酸からなり、グリコール成分が一般式(I)で示されるグリコール50～100モル%および炭素原子数2～10の脂肪族グリコール50～0モル%からなる還元粘度0.20以上のポリエステル樹脂を主体とすることを特徴とするコーティング剤。



ただし、Rは炭素原子数1～10のアルキレン基である。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は金属、フィルムに使用出来、より詳しくは、ウェットインク性に優れかつ密着性、耐沸水性(耐レトルト)にも優れるコーティング剤に関する。

(従来の技術)

金属のコーティングとしての金属缶は従来、飲料物、食品類、その他包装容器の1種として広く用いられてきている。これらの缶の外面は、金属防蝕性、美観、内容物の表示の目的で印刷および塗装がなされている。缶外面の一般的印刷、塗装としては、表面処理された金属板にサイゾーコーティングと称するプライマーを施し、次いでホワイトコーティングと称する(通常白色系)中塗りをもうけ、これに油性インキ等で数色の印刷がなされる。さらにその上に表面保護および仕上り外観向上のため、仕上げワニス塗装がなされる。サイゾー、ホワイトコーティングは適時、省略されることも多い。仕上げワニスは油性インキを乾燥しないウェット状態のまま塗装する方法が乾燥工程の省略のため、近年用いられてきている。

仕上げワニスに対する要求性能の主たるものとしては、ウェットオンウェットで仕上げワニスをコーティングした場合、インク槽のにじみや凝集がなく、かつ、仕上げワニス層のへこみ、ハジキ等が生じないこと（ウェットインク性）、下地との密着性が良いこと、塗装板を重ねてもブロッキングしないこと（耐ブロッキング性）、さらには食缶用途における缶内面殺菌のための耐レトルト性（130℃×30分）処理などがあげられる。

従来、仕上げ用ポリエステル系ワニスとしては、エポキシとエステルブレンド系が用いられておりエポキシ—アクリル系、エポキシ—アミノ系、もしくはエポキシ—フェノール系の各種の熱硬化性塗料にポリエステルを添加した金属缶用塗料が知られている。（特開昭50-32230号公報、特開昭55-5936公報）しかしながら、これらの系のみならずポリエステル樹脂単独の系においてもウェットインク性及び、耐レトルト性については未だ満足な性能を出すには至っていない。（発明が解決しようとする課題）

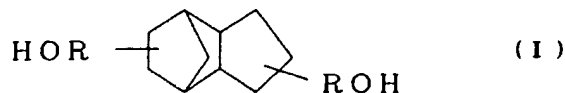
本発明は、ポリエステル樹脂単独の系に於て、ウェットインク性を維持し、尚且つ耐沸水をするために、エポキシ系樹脂を止むを得ず、ブレンドしている現状を踏まえてなされたものであり、その目的とすることは、ウェットインク性に優れた密着性、耐沸水性（耐レトルト）にも優れた飽和共重合ポリエステル樹脂系のコーティング剤に関する。

（課題を解決するための手段）

本発明者等は、ポリエステル樹脂のウェットインク性と耐沸水性の欠点を解決するため鋭意研究を続けた結果、ジカルボン酸成分として主として芳香族ジカルボン酸からなり、グリコール成分として一般式（I）で示されるグリコールを使用することにより極めて耐沸水性に優れ、且つウェットインク性、密着性に優れることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は、ジカルボン酸成分が主として芳香族ジカルボン酸からなり、グリコール成分が一般式（I）で示されるグリコール50～

100モル%および炭素原子数2～10の脂肪族グリコール50～0モル%からなる還元粘度0.20以上のポリエステル樹脂を主体とすることを特徴とするコーティング剤。



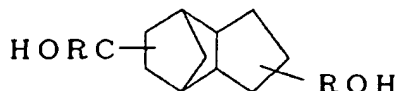
ただし、Rは炭素原子数1～10のアルキレン基である。

本発明のポリエステル樹脂において、主として用いる芳香族ジカルボン酸としてイソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、ジフェニル—P、P′—ジカルボン酸、ジフェニル—m、m′—ジカルボン酸、ジフェニルメタン—P、P′—ジカルボン酸、ジフェニルメタン—m、m′—ジカルボン酸、2,2′—ビス（4—カルボキシフェニル）プロパン、ナフタレン—1,4—ジカルボン酸、ナフタレン—1,4—ジカルボン酸、ナフタレン—1,5—ジカルボン酸、ナフタレン—2,6—

ジカルボン酸、ナフタレン—2,7—ジカルボン酸、ジフェニルエーテル—p、p′—ジカルボン酸、ジフェニルエーテル—m、m′—ジカルボン酸、ジフェニルスルホン—p、p′—ジカルボン酸、ジフェニルスルホン—m、m′—ジカルボン酸等およびこれらの低級アルキルエステル誘導体等が挙げられ、これらは一種又は二種以上を好ましくは90～100モル%の範囲で組み合わせて使用される。これらの芳香族ジカルボン酸はコーティング膜物性および経済性から任意に選択できるものであるが、特に機械的特性の点からテレフタル酸の使用が好ましい。また本発明のポリエステル樹脂は必要に応じてジカルボン酸の一部をコーティング膜物性能の許す範囲内で、望ましくは10モル%以下で2—ヒドロキシエトキシ安息香酸、p—ヒドロキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸あるいはコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族、ジカルボン酸で置換することができる。また同時に又は単独で5—ナトリウムスルホイソフタル酸、

5-カリウムスルホイソフタル酸、ナトリウムスルホフタル酸等のスルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸を全モル数当り10モル%以下の範囲で使用することもできる。

本発明の主要グリコール成分となる下記一般式(I)で示される



(ただしRは炭素原子数1~10のアルキレン基)として、トリシクロデカンジメチロールが好ましく、トリシクロデカンジメチロールは50~100モル%、望ましくは80~100モル%であり、50モル%未満ではウェットインキ性、耐沸水性が低下し好ましくない。炭素原子数2~10の脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ヘプタメチレングリコー

ル、オクタメチレングリコール、ノナメチレングリコール、デカメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール等が挙げられる。

本発明のポリエステル樹脂は還元粘度が0.2以上、好ましくは0.3以上である。還元粘度が0.2未満になるとウェットインキ性が低下し好ましくない。

本発明のコーティング剤は、一般には有機溶媒に溶解した形で使用されるものである。有機溶媒としてはたとえばトルエン、キシレン、ソルベックス #100、ソルベックス #150等の芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル等のエステル系溶媒、ブチルセロソルブアセテート、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、

エチルセロソルブアセテート等のエーテルエステル系溶媒等の公知の溶媒の中からその溶解性、蒸発速度、コストにおいて任意に選択することができる。

本発明のコーティング剤には架橋剤として、アルキルエーテル化アミノホルムアルデヒド樹脂やポリイソシアネート化合物を硬化剤として配合することができる。アルキルエーテル化アミノホルムアルデヒド樹脂とは、たとえばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどの炭素原子数1~4のアルキルアルコールによってアルキルエーテル化されたホルムアルデヒドあるいはパラホルムアルデヒドなどと尿素、NN-エチレン尿素、ジシアンジアミド、アミノトリアジンなどとの縮合生成物であり、具体的にはメトキシ化メチロール尿素、メトキシ化メチロール-N,N-エチレン尿素、メトキシ化メチロールメラミン、メトキシ化メチロールベンゾグアナミン、ブトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールベンゾグアナミンが

あり、それぞれ単独、または併用して使用することができる。

ポリイソシアネート化合物としてはテトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トルエンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香環含有ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等公知のジイソシアネートのビウレット又はイソシアネート3量体、あるいはジイソシアネート化合物3モルと3官能ポリオール1モルとのアダクト体及びそれらのイソシアネート基を封止したブロックイソシアネート等を挙げることができる。

上記架橋剤の配合量は、本発明の飽和共重合ポリエステル100重量部に対し、1~40重量部配合するのが一般的であり、必要に応じて公知の

架橋反応（硬化反応）の促進剤を配合することもできる。

本発明コーティング剤には用途、目的に応じて例えば二酸化チタン、亜鉛華等白顔料、カーボンブラック、松煙、黒鉛等の黄鉛、淡口黄鉛、赤口黄鉛、亜鉛黄等の黄顔料、朱、ベンガラ等の赤顔料、紺青、コバルト青等の青顔料、クロム緑、緑土等の緑顔料、酸化鉄黄、マース黄、酸化鉄黒等酸化鉄顔料、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレイ、アルミナ、タルク等の体質顔料、ハンザイエロー10G、トルイジンレッド等のアゾ系有機顔料、フタロシアニンブルーB、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系有機顔料、銀粉、銅粉、金粉等の金属粉末顔料、ガラスビーズ、ガラス粉末、ガラスフレーク等を配合することができる。

また、本発明のコーティング剤には表面平滑性、消泡性を良くするために公知のアクリル系添加剤、例えばモダフロー（モンサント・ケミカルズ社製）、ポリフローS（共栄社油脂化学工業社製）

等やシリコン系添加剤、例えばバイシロンOL（バイエル社製）、YF-3818（東芝シリコン社製）等を添加することができる。

本発明のコーティング剤のコーティング方法は、スプレー、はけ塗り、ロールコート、フローコート、ディッピング等公知のコーティング方法が使用できる。その使用濃度は、これらのコーティング手段に応じた常用濃度、例えば10～60重量%で使用される。又、コーティング膜厚は通常5～30 μ m（乾燥基準とするとよい）とするとよい。

（実施例）

本発明をさらに具体的に説明するために以下に実施例を挙げるが、勿論、本発明は実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例中、単に部とあるのは、重量部を示し、%とあるのは重量%を示す。各測定項目は以下の方法に従った。

(I) 還元粘度 η_{sp}/c (dl/g)

ポリエステル樹脂の0.10gをフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン（容量比

6/4）の混合溶媒25ccに溶かし、30℃で測定した。

(II) ガラス転移温度

示差走査熱量計（DSC）を用いて20℃/分の昇温速度で測定した。サンプルは試料5mgをアルミニウム押え皿型容器に入れクリンプして用いた。

(III) 耐沸水性

ポリエステル100重量部をメチルエチルケトン200重量部とトルエン200重量部の混合溶媒に溶解し、この溶液を乾燥後の膜厚が10 μ mとなるように150mm×70mm×0.8mmの軟鋼板（JIS G3141）にバーコーターを用いて塗布し、30分間乾燥したのち150℃で4分間乾燥して試験片を得た。この試験片を沸騰蒸留水中に1時間浸漬し、ブリストアの発生および白化を目視により判定した。判定基準は以下で行った。

○：ブリストア及び白化なし。

△：若干白化あり。

×：ブリストア及び白化あり。

(IV) ウェットインク性

塗装鋼板を10倍ルーペで観察し、インク層のにじみ、凝集及びへこみ等の有無を判定した。判定基準は以下で行った。

○：異常なし。

△：若干、インク層からののにじみあり。

×：インク層からののにじみあり。

(V) 組成分析

NMR等によって分析した。

ポリエステル樹脂の合成例（A）

攪拌機、温度計及び部分還流式冷却器を具備したステンレススチール製オートクレーブにジメチルテレフタレート776部、エチレングリコール273部、トリシクロデカンジメチロール706部及び重合触媒としてテトラブチルチタネート0.40部を仕込み、180～230℃で5時間エステル交換反応を実施した。次いで反応系を30分かけて5mmHgまで減圧し、この間250℃まで昇温した。更に0.3mmHg、250℃で重縮合反応を30分間行った。得られたポリエステル

樹脂は黄色透明で還元粘度は0.51 dl/gであった。示差走査熱量計NMR等の分析によりガラス転移温度は109℃、樹脂組成はテレフタル酸//トリシクロデカンジメチロール/エチレングリコール=(100/90/10)(モル比)であった。

ポリエステル樹脂の合成例(B)～(E)

合成例(A)と同様の方法により、下記第1-1表に示した種々のポリエステル樹脂(B)～(D)を合成した。合成例(A)と同様に得られたポリエステル樹脂の還元粘度、ガラス転移温度を測定し、NMR等により組成分析を行った。結果を同じく下記第1-1表に示す。表中の各成分はモル数を示す。

以下余白

第1-1表 (合成例)

| 項 目 | | 合成例 | A | B | C | D | E |
|-----------------------------|----------|--|----------|--------------|----------|--------------|--------------|
| 組 成 (モ ル 比) | ジカルボン酸成分 | テレフタル酸 イソフタル酸 アジピン酸 | 100 | 90 10 | 100 | 50 50 | 100 |
| | グリコール成分 | トリシクロデカンジメチロール エチレングリコール ヘキサンジオール ネオペンチルグリコール | 90 10 | 100 | 60 40 | 60 40 | 90 10 |
| 還 元 粘 度 (dl/g) | | | 0.51 | 0.35 | 0.55 | 0.72 | 0.81 |
| 数平均分子量 | | | 15000 | 9000 | 16000 | 22000 | 18000 |
| ガラス転移温度(℃) | | | 109 | 85 | 84 | 86 | 102 |

比較合成例 (F) ~ (L)

合成例 (A) と同じ反応装置を用い同様の方法により第 1 - 2 表に示す種々のポリエステル樹脂 (F) ~ (L) を合成した。合成例 (A) と同様に得られたポリエステル樹脂の還元粘度、ガラス転移温度を測定し NMR 等により組成分析を行った。結果を下記第 1 - 2 表に示す。表中の各成分はモル数を示す。

以下余白

第 1 - 2 表 (比較合成例)

| 項目 | 合成例 | F | G | H | I | J | K | L |
|---------------------------|-----|--------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| テレフタル酸 | | 50 | | | | | | |
| イソフタル酸 | | 50 | | | | | | |
| ナフタリン-2, 6-ジカルボン酸 | | 50 | | | | | | |
| シクロヘキサジカルボン酸 | | | | 100 | | | 20 | 70 |
| アジピン酸 | | | | | | | | |
| セバシン酸 | | | | | | | | |
| トリクロロチロジンメチロール | | | | | 40 | 80 | 90 | 30 |
| エチレングリコール | | 50 | | 100 | 10 | 10 | 10 | 50 |
| ネオペンチルグリコール | | 50 | 40 | | 50 | | | 50 |
| 2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール | | | 80 | | | | | |
| 還元粘度 (dl/g) | | 0.530 | 0.305 | 0.384 | 0.480 | 0.180 | 0.450 | 0.720 |
| 数平均分子量 | | 15,000 | 7,000 | 10,000 | 14,000 | 4,000 | 13,000 | 24,000 |
| ガラス転移温度 (°C) | | 82 | 51 | 10 | 84 | 85 | 81 | 11 |

実施例 1

合成例 (A) で得たポリエステル樹脂 100 部をメチルエチルケトン 200 重量部とトルエン 200 重量部の混合溶媒に溶解し、コーティング剤 (I) を得た。150 mm × 70 mm × 0.8 mm の軟鋼板上にインク層 (AV-142: 東洋紡績) を設け、これにウェットオンウェットでコーティング剤 (I) をアブリケータを用いて膜厚が 10 μm になる様にコーティングし 30 分間風乾したのち 150 °C で 4 分間乾燥して試験片を得た。得られた試験片について所定の試験を実施した。試験結果を第 2 - 1 表に示す。

実施例 2 ~ 5

実施例 1 と同様にしてポリエステル樹脂 (B) ~ (E) からコーティング剤 (II) ~ (V) を得た。実施例 1 と同様に各種試験を行った。試験結果を第 2 - 1 表に示す。

第 2 - 1 表 (実施例)

| コーティング剤組成 | No | (I) | (II) | (III) | (IV) | (V) |
|-----------|----|---------|---------|---------|---------|---------|
| A | | 100 | | | | |
| B | | | 100 | | | |
| C | | | | 100 | | |
| D | | | | | 100 | |
| E | | | | | | 100 |
| メチルエチルケトン | | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| トルエン | | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 耐水性 | | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ウェットインキ性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 密着性 | | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 |

実施例 8

合成例 (A) で得たポリエステル樹脂 100 部をソルベッソ *150 の 50 部とシクロヘキサノン 50 部に溶解した樹脂溶液 200 部にメチルエーテル化メチロールメラミン (商品名: サイメル 303, 三井サイアナミッド㈱) 25 部、カタリスト 296-9 (三井サイアナミッド㈱、3 部を加え均一に混合し、コーティング剤⑥を得た。実施例 1 と同様に各種試験を行った。試験結果を第 2-2 表に示す。

以下余白

第 2-2 表 (実施例)

| | | 実施例 6 |
|------------|--------------|-------|
| コーティング剤⑥組成 | ポリエステル樹脂 (A) | 100 |
| | ソルベッソ *150 | 50 |
| | シクロヘキサノン | 50 |
| | サイメル 303 ** | 25 |
| | カタリスト 296-9 | 3 |
| コーティング膜物性 | 耐沸水性 | ◎ |
| | ウェットインキ性 | ○ |
| | 密着性 | ◎ |
| | 耐レトルト性 *** | ○ |

*) メチルエーテル化メラミン

**) 塗装鋼板を加圧容器中で加温下 130℃ 30 分間処理し、処理部のプリスターの発生および白化を目視判定した。

判定基準は以下で行った。

○ : プリスター白化無

△ : 若干白化有

× : プリスター及び白化有

比較例 1 ~ 5

実施例 1 と同様にしてポリエステル (F) ~ (L) からコーティング剤 (7) ~ (13) を得た。試験結果を第 2-3 表に示す。

以下余白

第 2-3 表 (比較例)

| コーティング剤組成 | | No | (7) | (8) | (9) | 00 | (11) | (12) | (13) |
|-----------------|----------|-----------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 組 成 (配 合 量 部) | ポリエステル | F | 100 | | | | | | |
| | ポリスチレン | G | | 100 | | | | | |
| | エポキシ | H | | | 100 | | | | |
| | スチレン | I | | | | 100 | | | |
| | テフロン | J | | | | | 100 | | |
| | シリコン | K | | | | | | 100 | |
| | その他 | L | | | | | | | 100 |
| 性 質 物 性 | 溶 媒 | メチルエチルケトン | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| | | トルエン | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| | 耐 洗 水 性 | △ | × | △ | △ | △ | ○ | △ | × |
| | ウェットインキ性 | × | ○ | △ | △ | △ | △ | △~○ | △ |
| 密 着 性 | | 100/100 | 90/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 |
| | | | | | | | | | |

(発明の効果)

本発明のコーティング剤は、主として芳香族ジカルボン酸、グリコール成分としてトリシクロデカンジメチロールからなるポリエステルを使用しているため、

- (1) 金属やフィルムに対する密着性が良い。
- (2) ウェットインキ性に優れているため単独系でも缶コーティングに使用できる。
- (3) 耐沸水性が良好であり、缶コーティングで問題となりやすいレトルト殺菌に対しても十分な耐性をもつ。

などの効果があり、従来のポリエステル系コーティング剤にない特徴を発揮し、缶塗料をはじめ、各種金属、フィルム、紙等へのコーティング剤として有用である。

特許出願人 東洋紡績株式会社

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁵

C 08 G 63/199

識別記号

NNT A

庁内整理番号

7211-4J

⑦発明者 藤 本

弘

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
研究所内